



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 58 180 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 3/395  
C 11 D 1/83

②① Aktenzeichen: 197 58 180.3  
②② Anmeldetag: 30. 12. 97  
④③ Offenlegungstag: 1. 7. 99

DE 197 58 180 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Beaujean, Hans-Josef, Dr., 41539 Dormagen, DE;  
Härer, Jürgen, Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Nitsch,  
Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE; Holderbaum,  
Thomas, Dr., 40789 Monheim, DE; Richter, Bernd,  
Dr., 42799 Leichlingen, DE; Gassenmeier, Thomas  
Otto, Dr., 40229 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Geschirrspülmittelformkörper mit Bleichaktivatoren

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, welche Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside enthalten. Besonders leistungsstarke Formkörper mit hoher Lagerstabilität, gutem Duftprofil und definiertem Löslichkeitsprofil werden erhalten, wenn ein Bereich, der nicht mehr als 40 Vol.-% des Formkörpers ausmacht, mehr als 80 Gew.-% des Gesamtgehalts einer im Formkörper enthaltenen Aktivsubstanz I mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthält.

DE 197 58 180 A 1

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Geschirrspülmit-  
 5 tabletten, Waschmitteltabletten, Bleichmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Ge-  
 brauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkör-  
 per und ihrer Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine  
 Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung, sowie geringer Bedarf an Verpak-  
 10 kungsvolumina.

Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim  
 Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund  
 der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach eine unzureichende Lagerstabilität bezüglich empfindlicher  
 Inhaltsstoffe (Bleiche, Parfüm, Enzyme, Silberschutzmittel, Farbstoffe, Tenside), eine verringerte Leistung (besonders  
 bei Anschmutzungen wie Tee, Milch, Stärke) im Vergleich zu vergleichbaren Mengen Aktivsubstanz in anderer Darbie-  
 15 tungsform, in manchen Fällen verbesserungsfähige Schutz empfindlicher zu reinigender Materialien und verschleierte  
 Zerfalls- und Löseeigenschaften bei ihrer Anwendung auf.

Bei einigen Patentschriften des Standes der Technik sollen einige dieser Probleme vermeidlich gelöst sein.

Oft kann aber der Verbraucher diese dort beschriebenen Leistungsvorteile nicht nachvollziehen. Daher besteht ein  
 wichtiges Problem für Anbieter von wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern darin Verbraucher zufriedenzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also leistungsstarke, leicht handhabbare wasch- oder reinigungsaktive  
 20 Formkörper, vor allem Geschirrspülmit- tabletten, Waschmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungs-  
 tabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch mit hoher Lagerstabilität, gerin-  
 gem Verpackungsaufwand, gutem Duftprofil und definiertem Löslichkeitsprofil bereitzustellen, welche vor allem eine  
 hohe Kundenzufriedenheit bewirken.

Dies wurde überraschend durch einen Formkörper gelöst, bei dem ein Inhaltsstoff (I) überwiegend in einem definierten  
 Bereich bereitgestellt wurde, wobei dieser Bereich nicht mehr als 40 Vol.-% des Formkörpers darstellt.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme  
 und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, einer Ak-  
 tivsubstanz (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthalten ist.

Der Inhaltsstoff (I) kann dabei neben dem Mittel aus der Gruppe der Bleichaktivatoren zusätzlich noch Bleichmittel  
 30 auf Sauerstoff oder Chlorbasis, ein Silberschutzmittel und/oder eine Soil-Release-Verbindung, ein Enzym, ein Tensid  
 oder eine Komponente oder ein Compound zur Löslichkeitskontrolle sein. Der Inhaltsstoff (I) kann aber auch ein Ge-  
 misch mehrerer dieser Bestandteile sein.

Besonders bevorzugt ist es, wenn der Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus einer Komponente, bzw. einem Compound zur  
 35 Löslichkeitskontrolle, neben dem Mittel aus der Gruppe der Bleichaktivatoren und mindestens einem weiteren Inhalts-  
 stoff aus der Gruppe bestehend aus Bleichmittel und/oder Silberschutzmittel und/oder Soil-Release-Verbindung und/  
 oder Enzym und/oder ein Tensid ist.

Entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Tablette können auch die Löslichkeit des Bereiches mit dem In-  
 haltstoff (I), die Oberfläche und die Art der Verpressung und die Lagerstabilität haben.

Günstig ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als  
 40 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen  
 Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls, wenn mindestens ein Bereich mit mehr als 80 Gew-  
 45 %, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesami-  
 menge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) vorliegt, der sich um mehr als 5%, bevorzugt mehr als 10%, ganz besonders  
 bevorzugt mehr als 25%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50% und äußerst bevorzugt mehr als 100% schneller löst als  
 der und/oder die restlichen Bereiche des Formkörpers.

Positiv ist ebenfalls wenn in einem Bereich mit nicht mehr als 40% der Oberfläche, bevorzugt zwischen 5 und 30%,  
 besonders bevorzugt zwischen 10 und 25%, ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 Vol.-% des Formkörpers  
 50 mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevor-  
 zugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, die Gewichtszunahme des Bereichs  
 mit nicht mehr als 40% der Oberfläche enthaltend mehr als 80 Gew.-% eines Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter nor-  
 malen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und  
 55 35% Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als  
 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich  
 bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als  
 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn der Verlust an Aktivsubstanz  
 60 (I) des Bereichs bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und  
 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35% Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, beson-  
 ders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt  
 nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als  
 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn das Absorptionsmaximum ei-  
 65 ner 1%igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei Lagerung unter normalen Haushalts-  
 bedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35% Luftfeuch-  
 tigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen,

bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

Gleichfalls positiv wirkt sich auf den erfindungsgemäßen Formkörper aus, wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

#### Löslichkeit

Die Löslichkeit kann dabei durch Komponenten und/oder Compounds zur Löslichkeitsbeschleunigung (Sprengmittel) oder zur Löslichkeitsverzögerung beeinflusst werden.

Als Sprengmittel können alle im Stand der Technik bekannten Sprengmittel Verwendung finden. Besonders verwiesen wird auf Lehrbücher Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987). Besonders geeignet sind Substanzen wie Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginat, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und andere; Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbonat sowie Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester.

Auch in der Patentliteratur findet sich die Verwendung von Sprengmitteln. So wird in der deutschen Patentanmeldung DE 9 38 566 vorgeschlagen, Acetylsalicylsäure vor dem Verpressen zunächst in Granulatform zu überführen, schonend, aber vollständig zu trocknen und anschließend mit hochdisperser Kieselsäure zu überziehen. Anschließend können die mit hochdisperser Kieselsäure abgedulerten Acetylsalicylsäuregranulate mit weiteren Tabletteninhaltsstoffen, welche in pulverförmiger oder granularer Form vorliegen können, vermischt und zu Tabletten verpreßt werden. Die Trennschicht von hochdisperser Kieselsäure wirkt nicht nur als Isolierschicht und Schutz vor ungewollten Reaktionen, sondern trägt auch zum schnellen Zerfall der Tabletten selbst nach längerer Lagerzeit bei.

Die deutsche Patentanmeldung DE 12 28 029 beschreibt die Herstellung von Tabletten, wobei Pulvergemische ohne vorherige Granulation zunächst mit Cellulosepulver und gegebenenfalls hochdisperser Kieselsäure vermischt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vermahlen und anschließend verpreßt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 41 21 127 wiederum geht hervor, daß ein besonders guter Hilfsstoff bei der Herstellung von Arzneimitteltabletten Cellulosepartikel aufweist, auf deren Oberfläche ein Kaschiermittel fixiert ist. Der Hilfsstoff wird in möglichst feinteiliger Form eingesetzt; wobei mittlere Partikelgrößen von unterhalb 200 µm als besonders vorteilhaft dargestellt werden. Üblicherweise werden somit die klassischen Tabletten Sprengmittel der ersten genannten Substanzklasse in sehr feinteiliger Form entweder vor dem Verpressen mit den sonstigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular vorliegen können, vermischt oder die sonstigen Tabletteninhaltsstoffe werden mit dem Tabletten Sprengmittel überzogen bzw. abgedulert.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginat und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smekтите genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallshilfsmittel aufgeführt.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 466 485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 wird die Herstellung von reinigungsaktiven Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes Partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallshilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallshilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch Schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpf zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden.

Besonders verwiesen wird auf die nicht Vorveröffentlichte DE 197 10 254, die Sprengmittel beschreibt, deren Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise darunter, an Staubanteilen vorliegen und insgesamt (einschließlich der eventuell vorhandenen Staubanteile) weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind. Vorteilhafterweise weisen dabei mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm auf. Diese Sprengmittel sind für die vorliegende Erfindung besonders geeignet.

Ebenfalls geeignet sind Mittel aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate. Ist ein Sprengmittel im Formkörper enthalten, so ist die Auflöszeit des gesamten Formkörpers bevorzugt kürzer als die Dauer des Hauptspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine, also kürzer als 40 min, besonders bevorzugt kürzer als 30 min, ganz besonders bevorzugt kürzer als 20 min und äußerst bevorzugt kürzer als 10 min.

Als Material zur Löseverzögerung sind in der Regel Paraffine und/oder Microwachse und/oder der hochmolekularen Polyethylenglycole üblich, die im Stand der Technik ausführlich beschrieben sind. Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift DE 197 27 073 erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

- 5 Ist eine Komponente zur Löseverzögerung enthalten, so ist in einer bevorzugten Ausführungsform die Auflösezeit des gesamten Formkörpers in 20°C kaltem Wasser länger als der Vorspülgang einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, also länger als 5 min, bevorzugt länger als 10 min.

#### Allgemeine Darbietungsformen

- 10 Für die Raumform des Formkörpers eignen sich alle möglichen dreidimensionalen Körper, wie sie u. a. in den Patentschriften zum Stand der Technik und den Standardwerken der Fachliteratur (z. B.: Riedel, "Die Tablette") aber auch in den Patentschriften des Standes der Technik aufgezählt sind. Der Bereich in dem der Inhaltsstoff (I) enthalten ist, ist ebenfalls nicht an eine spezifische Raumform gebunden. Bevorzugt aus praktischen Gründen ist allerdings eine Ausdehnung in einer Raumrichtung von mehr als 5 mm.

#### Spezifische Darbietungsformen

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper bekannter Bauart bereitgestellt.

Dazu zählen insbesondere zylinderförmige Tabletten wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 5 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 28 mm. Besonders günstig haben sich Formkörper mit einem Durchmesser von jeweils 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, und 39 mm erwiesen. Die Höhe beträgt in besonderen Ausgestaltungsformen 24, 25, 26, 27 oder 28 mm.

- 25 Aber auch quadratische, rechteckige, trapezförmige, ovale und unregelmäßig geformte Grundflächen lassen sich bevorzugt einsetzen. Die Kantenlängen liegen dabei bevorzugt zwischen 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm.

Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbesondere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 20 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm<sup>3</sup> auf.

- 30 Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers bis auf den Bereich mit Inhaltsstoff (I) in der Weise homogen verteilt sind, daß mit dem bloßen Auge keine unterschiedlichen Inhaltsstoffe und/oder Wirkstoffe wahrzunehmen sind. Dabei kann natürlich der Kornaufbau der eingesetzten Feststoffe noch zu erkennen sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) nur noch ein weiterer Bereich (Phase) vorhanden.

- Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung der neben dem Inhaltsstoff (I) vorhandenen Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können in einem einfachen Fall beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe unterschiedliche Farben aufweisen und/oder eine unterschiedliche Duftkomponente tragen.

Ein weiterer Fall der erfindungsgemäß zu den nicht einheitlichen (heterogenen) Formkörpern zu zählen ist, umfaßt eine Ausgestaltungsform, bei der ein Formkörper verpreßt wird, der neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) mehrere Schichten (Phasen), also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es z. B. möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen und/oder unterschiedliche Inhaltsstoffe tragen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich diese zu trennen. Soll in einer Maschine eine definierte Abfolge von Reinigungsbedingungen geschaffen werden, so ist es möglich, die eine (oder mehrere) Komponente(n) in einer (oder der) schneller zerfallenden und/oder schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere(n) Komponente(n) in einer (oder der) langsamer zerfallende(n) Schicht einzuarbeiten, so daß eine Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abreagiert hat, wenn eine weitere in Lösung geht.

- 50 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) noch zwei weitere Phasen vorhanden sind. Besonders günstig ist es, wenn die Volumenverhältnisse der beiden weiteren Phasen zwischen 10 : 1 und 1 : 10, bevorzugt zwischen 5 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt zwischen 2 : 1 und 1 : 2 liegen.

55 Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß drei oder mehr weitere Phasen vorhanden sind.

Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige und/oder teilweise Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung und/oder Verzögerung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hülfenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette/einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß bei den erfindungsgemäßen Formkörpern keine unerwünschten Wechselwirkungen zu befürchten wären.

Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfumkanponente zusammen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamttensidgenisches konfektioniert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt nach den gängigen Verfahren der Formkörperherstellung.

Bei einigen Ausführungsformen hat es sich als besonders günstig erwiesen den Bereich mit dem oder den Inhaltsstoffen (I) in Form einer Flüssigkeit (ganz allgemein durch Lösung und/oder Schmelze) gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen in eine vorgefertigte Aussparung der umgebenden Inhaltsstoffe einzufüllen und dann durch übliche technische Maßnahmen diesen Bereich erstarren zu lassen (ganz allgemein durch Trocknung und/oder Kühlung). Dabei hat sich eine Viskosität von mehr als 1500 mPas, bevorzugt mehr als 2000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 15 000 mPas, ganz besonders bevorzugt zwischen 2500 und 7000 mPas und äußerst bevorzugt zwischen 3000 und 4000 mPas besonders bewährt.

Besonders wirksam hat sich die Kombination des Wirkstoffes (I) mit schmelzbaren Trägersubstanzen erwiesen. Dazu zählen prinzipiell alle Substanzen mit einem Erstarrungspunkt bei oder besonders oberhalb Raumtemperatur.

Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei nichtionische Tenside (Dehypon® LT 104, Dehypon® LS 54, Dehydol® LS 30, Lutensol® AT 80), Polyethylenglycole mit unterschiedlichen Molekulargewichten (PEG 400, 12 000), Seifen (Lorol® C 16), Stearate (Cutina® GMS), aber auch verdickte Natronlauge und schmelzbare Salze, wie Natriumcarbonat-Decahydrat. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Inhaltsstoffe sind anhand von Versuchen für den Fachmann nachzuvollziehen.

Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift DE 197 27 073 erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

Bei anderen Ausführungsformen werden Teile des Formkörpers und/oder Komponenten des Formkörpers durch Bestrahlung mit Mikrowellen behandelt, um Festigkeit, Feuchtigkeitsgehalt und Löslichkeit positiv zu beeinflussen.

Aber auch ein einfaches Verpressen der Bestandteile ist möglich. Dabei können neben Pulvern und Granulaten auch Microtabs und Formkörper kleinerer Dimensionen als der endgültige Formkörper Verwendung finden.

#### Spezifische Inhaltsstoffe

Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Bleichaktivatoren. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylthylendiamin TAED, Tetraacetylthylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHd, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatonsäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolyure, insbesondere Tetraacetylthylglykolyuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylacrolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylactale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

- Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminokomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe, Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), MMA, vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.
- Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.
- Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil-Release-Verbindungen").
- Zu den erfindungsgemäß verwendeten Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie sie z. B. aus den folgenden Druckschriften bekannt sind: In der EP-A-0 167 382, EP-A-0 342 997 sowie DE-OS-26 16 404 werden Reinigungsmitteln kationische Polymere zugesetzt, um so eine möglichst streifenfreie Reinigung der Oberflächen zu erreichen.
- In der EP-A-0 167 382 werden flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die als Verdickungsmittel kationische Polymere enthalten können. Als besonders geeignete kationische Polymere werden Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylamid beschrieben.
- In der EP-A-0 342 997 werden Allzweckreiniger beschrieben, die kationische Polymere enthalten können, wobei insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen eingesetzt werden.
- In der DE-OS-26 16 404 werden Reinigungsmittel für Glas beschrieben, die kationische Cellulosederivate enthalten. Der Zusatz der kationischen Cellulosederivate in den Mitteln ein besseres Abfließen des Wassers, um streifenfrei gereinigtes Glas zu erhalten.
- In der EP-A-0 467 472 werden z. B. Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die als Soil-Release-Polymere kationische Homo- und/oder Copolymere enthalten. Diese Polymere besitzen als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen. Diese Verbindungen werden eingesetzt, um die Oberflächen derart auszustatten, daß beim nächsten Reinigungsvorgang sich die Anschmutzungen leichter ablösen lassen.
- Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkylallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen.
- Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobisierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.
- Erfindungsgemäß können dem Reinigungsmittel zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo. Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.
- Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Sauerstoffbleichmittel, bevorzugt die Alkalimetallperborate und ihre Hydrate und die Alkalimetallpercarbonate, wobei im Rahmen der Erfindung bevorzugt Natriumperborat, als Mono- oder Tetrahydrat, oder Natriumpercarbonat und deren Hydrate Verwendung finden. Ebenfalls einsetzbar sind die Persulfate.
- Typische Sauerstoffbleichmittel sind aber auch die organischen Persäuren. Zu den bevorzugt verwendeten organischen Persäuren, zählt vor allem die ausgezeichnete wirksame Phthalimidoperoxyacpronsäure, aber auch alle anderen bekannten Persäuren sind prinzipiell verwendbar.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können als Inhaltsstoff (I) zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stückstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

#### Weitere Inhaltsstoffe

In den erfindungsgemäßen Formkörpern können alle vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe (I) auch die Funktion von weiteren Inhaltsstoffen einnehmen, sollte die Bedingung des erfindungsgemäßen Bereiches von anderen Inhaltsstoffen erfüllt werden.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonate, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

Als Tenside kommen prinzipiell alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind die nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside, aber auch andere schwachschäumende Tenside kommen in Frage. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten, die Alkylpolyglycoside und die Alkylpolyglucamide.

Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylänoxid, bevorzugt Ethylänoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ , bevorzugt zwischen  $C_{12}$  und  $C_{18}$ , wie z. B.  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ -,  $C_{15}$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{17}$ - und  $C_{18}$ -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylänoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylänoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylänoxid und Propylänoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglycoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucanide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808 beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von  $C_6$  bis  $C_{12}$  im Fettsäurerest.

Die Bereiche des Formkörpers können gefärbt sein. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn in dem Formkörper eine oder mehrere oder alle Bereiche des Formkörpers unterschiedlich gefärbt sind. In einer speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Rot. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Grün. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Gelb. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe eine Mischung verschiedener Farben ist.

Die Lagerstabilität des Formkörpers ist besonders wichtig. Dabei ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die Gewichtszunahme des Bereichs dem Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35% Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn der Verlust an Aktivsubstanz des Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35% Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn das Absorptionsmaximum einer 1%igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30°C und zwischen 5 und 55% Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35% Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen, bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

#### Beispiele

Die folgenden Rezepturen wurden gemischt und zu Formkörpern verpreßt. Die in Klammern angegebenen Inhaltsstoffe sind beispielhaft für die Substanzklasse können aber durch andere in der Anmeldung aufgezählte Substanzen ersetzt werden. Die Rahmenrezepturen stellen bevorzugte Bereiche der Erfindung dar.

Bei der Messung der Wirksamkeit wurde der jeweils ausgewählte Inhaltsstoff (I) in den erfindungsgemäßen Bereich überführt. In dem anderen Bereich (den anderen Bereichen) wurde er erfindungsgemäß reduziert, bzw. ganz weggelassen, bevor die Untersuchungen durchgeführt wurden.

Eine mögliche Rahmenrezeptur (Ra) und Versuchsrezepturen (Va) (Angaben in Gew.-%):

Inhaltsstoff	Ra	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	54,8	56,4	30,5	43	48	48	47
Natriumcarbonat	5-25	15,9	13,2	21,5	7	20	12	24
Natriumdisilikat	0-40	7,3	7,5	33,7	20	3	14	
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2			1		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				0
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	9,0	9,0	6,7	15	10	12	9
Bleichaktivator (TAED) (Co-pentammin-Cl)	0-5	2,1	2,1		3	2	1	1,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	3	3	3	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2	2	3	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		2			1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	2	4	3	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,3	0,2		0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10					6		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0				3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	1	0,4	1	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	0,7	0,4		1,5

Das Buildersystem der obigen Rahmenrezeptur kann auch folgendermaßen zusammengesetzt werden (alle anderen Inhaltsstoffe gleich, wie bei a).



Inhaltsstoff	Rb	Vb1	Vb2	Vb3	Vb4	Vb5	Vb6	Vb7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	59	56	53	48	48	48	47
Carbonat (Natriumcarbonat)	5-25	21,2	20,3	22,7	17	20	16	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		2	10	5	4		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rc	Vc1	Vc2	Vc3	Vc4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	15-35	30	21	35	40
Carbonat (Natriumcarbonat)	25-55	39	50	40	35
Natriumhydrogencarbonat	10-20	14	19	15	12
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	3	0		
Natriumdisilikat	0-10				
Natriumdisilikat	0-10	0	0	0	5
Bleiche (Natriumperborat)	2-10	7	8	5	5
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1	0	1	1
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	0	0	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2	1	1	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0	0,3	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	0		0
Parfum	0-1	0	0	0,7	0
Farbstoff	0-4	0,5	0	1	0

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rd	Vd1	Vd2	Vd3	Vd4
Trinatriumcitrat	20-55	44	34	44	44
Natriumhydrogencarbonat	5-35	24	9	34	20
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-10	7			
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		6		
Natriumdisilikat	0-25		20		
Bleiche (Natriumperborat)	0-22	9	16	17	
Bleichaktivator (TAED)	0-25	3	1	0	20
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-5	2,5	3	1	5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-5	2	3	1	5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	1,5	2,3		2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5	1,7	2	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0,5		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	3	1,5		
Parfum	0-1	0,9	0,5	1	1
Farbstoff	0-4	0,1	1,5		2

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Re	Ve1	Ve2	Ve3	Ve4
Citrat (Trinatriumcitrat)	20-55	32	36	38	24
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	20-55	26	23	24	24
Carbonat (Natriumcarbonat)	1-15	11	10	11	15
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		5	1,5	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-25	3			6
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	16	3	12	9
Bleichaktivator (TAED)	0-5	0,5	5	2	3
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5		5	3	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5		5	0,5	2
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	2	2		2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	6	4	5	0,8
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5		2,8	2
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3			0,2	0,2
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10				
Parfum	0-1	1	1		1
Farbstoff	0-4	0	1		1

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rf	Vf1	Vf2	Vf3	Vf4
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	40-60	49	49	49	50
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-20		17	19	5
Polymer (Sokalan CP5)	0-15	2	4	1	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-30	24	6	5	10
Bleiche (Natriumperborat)	0-15	10	8	10	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1,5	2	3	2
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2	2	1,5	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	3,9	2	1,5	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-8	0,8	1	1	2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	0,2	4	3,7	5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-8	1,5	2	4	3
Silberschutz (Benzotriazol)	0-5	0,1	0,5	0,3	0,5
Parfum	0-2	1	0,5	0,5	0,5
Farbstoff	0-4	3	2	0,5	1

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rg	Vg1	Vg2	Vg3	Vg4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	55,7	59,6	46,5	47
Natriumdisilikat	5-40	22,3	17,5	39,2	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8	
Natriumhydrogencarbonat	0-10				
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	10	10	6,7	10
Bleichaktivator (Co-Katalysator)	0-2	1,1	1,1		0,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10				
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0	3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	1,5

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):  
 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rh	Vh1	Vh2	Vh3	Vh4	Vh5	Vh6	Vh7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	40	40	40	45	45	50	35
Natriummetasilikat (5-Hydrat)	5-45	45	10	40	10	30	20	35
Natriummetasilikat (0-Hydrat)	5-40	10	10	8	10	8	5	10
Natriumdisilikat	0-40	0	30	0	15	10	5	0
Paraffinöl	0-10	4	5	5	5	6	5	0
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	0,5-10	1	2	2	3	1	5	5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5			1	2		2	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5			1	2		2	2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5		2	2	2		2	3
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10		1		4		2	4
Parfum	0-1		0,3	0,3	1		1	0,5
Farbstoff	0-4		0,7	0,7	1		1	2,5

Eine weitere Rahmenrezeptur (R) (Gew.-%) und Versuchsrezepturen (V) wurden geprüft:

Inhaltsstoff	Ri1	Vi1	Vi2	Vi3
Natriumcarbonat	35-55	43,5	45	55
Natriumhydrogencarbonat	15-35	15	25	34
Polymer (Sokalan CP5)	3-10	5	3	0
Natriummetasilikat	0-10	3	2	0
Bleiche (Natriumperborat)	5-12	6	10	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1	2	0
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	1	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	1	0,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	2	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	1	2	1
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-5		3	
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	1	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	2	0
Parfum	0-1	0	1	0
Farbstoff	0-4	1	1	1

Sollten in einem erfindungsgemäßen Formkörper mehrere Phasen enthalten sein, so kann jede Rezeptur auch die Bestandteile einer einzelnen Phase sein, d. h. die Anteile beziehen sich dann nicht wie üblich auf die Gesamtrezeptur, sondern auf die Zusammensetzung der einzelnen Phase.

In jedem der Rezepturen können natürlich auch noch andere in MGSM übliche Inhaltsstoffe (z. B. Füllstoffe, Konservierungsmittel, u.ä.) in äußerst geringen Mengen enthalten sein, wobei die anderen Bestandteile anteilig entsprechend zu variieren sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper benutzt Schritte, die dem Wissen des Fachmanns auf diesem Gebiet in anderem Zusammenhang bekannt sind. Eine bevorzugte Ausgestaltungsform des Formkörpers des ersten Anspruches enthält eine Mulde in einer Tablette, wobei diese Mulde den Inhaltsstoff (I) (Bleichaktivator) beinhaltet. Die Herstellung geschieht in einem bevorzugten Fall so, daß man einen Vertiefung in einen Formkörper prägt und diese Vertiefung befüllt. Die Prägung kann auf einer Rundläuferpresse der Fa. Korsch erfolgen. Im vorliegenden Fall wurde eine Tablettenpresse der Fa. Fette eingesetzt. Eine runde Tablettenform (26 x 36 mm) wurde gewählt und mit einem Stempel 5 mm tief auf einer Seite geprägt, wobei die Grundfläche so gewählt war, daß ein Volumen von 1 ml eingefüllt werden konnte und die Tablette hinterher wieder eine glatte Oberfläche besaß.

Danach wurde ein flüssiges Gemisch aus Paraffin und einem Wirkstoff (I) eingefüllt und erkalten gelassen. Diese Abkühlung kann durch gängige apparative Methoden unterstützt werden.

Wie bereits erwähnt wurde der Inhaltsstoff (I) erfindungsgemäß in der entsprechenden Rezeptur, die den eingefüllten Bereich umgibt, zuvor in der Menge reduziert und in den vorliegenden Beispielen und Untersuchungen in den umgebenden Bereichen weggelassen.

In Vergleichsversuchen mit homogenen (nichterfindungsgemäßer Inhaltsstoff (I)) und einigen handelsüblichen Tabletten erwiesen sich die erfindungsgemäßen Tabletten als überlegen.

Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln am Beispiel der Lagerstabilität geprüft.

Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln aber auch am Beispiel der Reinigung von Enzym-relevanten Anschmutzungen geprüft.

Zusätzlich wurden die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel durch technisch ungeschulte Personen unter praxisrelevanten Bedingungen im Vergleich zu homogenen Tabletten überprüft. Dabei wurde außer Hinweisen für die Dosierung und allgemeinen Sicherheitshinweisen kein Einfluß auf die Handhabung der Mittel durch den Personenkreis in handelsüblichen Geschirrspülmaschinen genommen. Dieser Vergleichsversuch fiel besonders gut aus. Hier wurden die Reinigungsergebnisse als besonders günstig bewertet.

Die Ergebnisse mit einem Bleichaktivator als Wirkstoff (I) wurden in einem herkömmlichen 55°C Spülprogramm erzielt.

In einer Mischung gemäß der Rezeptur Ra, bzw. Va1 wurden unabhängig voneinander bis zu 20 Gew.-% und in einem Fall n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) in einem anderen Fall TAED als Bleichaktivatorkomponente eingesetzt.

In einem weiteren Waschversuch wurden Proben (gemäß Ra), die geringe Mengen Metallkatalysatoren 0,25 Gew.-% (jeweils mehrere verschiedene Mn-Katalysatoren,

besonders aber Cobaltkatalysator, spezifisch den Cobaltpentaminchloro-Komplex) enthielten einmal in homogener Verteilung in der Tablette und einmal gemäß Anspruch 1 eingesetzt, so daß die Aktivatorkomponente weitgehend von anderen (besonders enzymhaltigen Komponenten und bleichmittelhaltigen Komponenten) getrennt war. Die Lagerstabilität nach zwei Wochen war im Falle der homogenen Tablette deutlich schlechter, so daß nur ein wenig zufriedenstellender Reinigungseffekt an Milch und stärkerrelevanten Anschmutzungen festzustellen war. Aber auch die Reinigungsleistung an Tee war bei der erfindungsgemäßen Ausgestaltung besser.

Dies gilt für die ganz normale Konfektionierung der Bleichaktivatorkomponente im Bereich (I), der im vorliegenden Fall eine Mulde darstellte.

Noch deutlicher wird der Effekt bei der Nutzung eines Gemisches aus Aktivatorkomponente und Paraffin in einem Standardprogramm bei 55°C. Die Reinigungsergebnisse waren schon direkt nach der Produktion besser. Der Effekt verstärkte sich bei Lagerung. Besonders Tee zeigt hier Verbesserungen, aber auch bei Milch, angebranntem Fleisch, eingebranntem Fleisch, Ei und Stärkenisierungen zeigten sich bessere Reinigungsleistungen als bei Formkörpern ohne Bereich (I), homogen verteilter Komponente (I) und handelsüblichen Reinigern.

Der Effekt war bereits bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 40–44°C zu sehen. Ausgeprägter ist der Effekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 46–48°C. Auch stark zu sehen ist der Reinigungseffekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 57–60°C.

Aber auch Mischungen mit Bleichaktivatorkomponente und Sprengmittel (Cellulosebasis) zeigten erfindungsgemäß bessere Ergebnisse als homogene Tabletten.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die erfindungsgemäßen Mittel üblichen Geschirrspülmitteltabletten überlegen sind.

#### Patentansprüche

1. Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, einer Aktivsubstanz (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthalten ist.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich zwischen 1 und 30 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 20 Vol.-% des Formkörpers mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus Bleichaktivator und/oder Bleichmittel aus der Gruppe der Chlor- und/oder Sauerstoffbleichmittel und/oder Silberschutzmittel und/oder Enzym und/oder Soil-Release-Verbindung und/oder einer Komponente zur Löslichkeitskontrolle und/oder weiteren Inhaltsstoffen ist.
4. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid enthalten ist.
5. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhaltsstoff (I) mindestens eine Bleichaktivator-Verbindung und mindestens eine schmelzbare Komponente zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, der Paraffine, der Mikrowachse und/oder der höhermolekularen Polyethylenglycole enthält.
6. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendianine, insbesondere Tetraacetyllethylendianin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), MMA und/oder der Gruppe der Mangan und/oder Cobalt-

- salze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten ist.
7. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein oder mehrere Builder aus der Gruppe der Gluconate, der niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, der homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, der Carbonate, Phosphate und Silikate, bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt wird.
8. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat beinhaltet.
9. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat beinhaltet.
10. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, bevorzugt der schwachschäumenden nichtionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt der alkoxylierten und/oder propoxylierten Fettalkohole, der Alkylpolyglycoside, der Alkylpolyglucamide und/oder Gemische der vorstehenden Tenside.
11. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel aus gewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Amino-triazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe enthalten ist.
12. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberschutzmittel Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol enthalten ist.
13. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallsalze ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats.
14. Formkörper nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, der Mikrowachse und der hochmolekularen Polyethylenglykole enthalten sind.
15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers länger ist, als die Dauer des Vorspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
16. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate enthalten sind.
17. Formkörper nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers kürzer ist, als die Dauer des Hauptspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
18. Formkörper nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nur noch eine weiterer Bereich, bzw. eine weitere Phase enthalten ist.
19. Formkörper nach einem der Ansprüche 1-17, dadurch gekennzeichnet, daß zwei weitere Bereiche, bzw. Phasen vorhanden sind.
20. Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Volumenverhältnisse der beiden weiteren Phasen zwischen 10 : 1 und 1 : 10, bevorzugt zwischen 5 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt zwischen 2 : 1 und 1 : 2 liegen.
21. Formkörper nach einem der Ansprüche 1-17, dadurch gekennzeichnet, daß drei oder mehr weitere Phasen vorhanden sind.
22. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfümkomponente zusammen konfektioniert wird.
23. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird.
24. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird.
25. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird.
26. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel konfektioniert wird.
27. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird.
28. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamtensidgemisches konfektioniert wird.
29. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere oder alle Bereiche des Formkörpers unterschiedlich gefärbt sind.
30. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Rot ist.
31. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Grün ist.
32. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Gelb ist.
33. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbe eine Mischung verschiedener Farben ist.

Dishwasher Detergent Shaped Bodies Containing Bleach Activators

This invention relates to deterative shaped bodies, primarily tablets, such as dishwasher tablets, laundry detergent tablets, bleach tablets, stain remover tablets or water softening tablets, for use in the home, more particularly for use in machines, to a process for their production and to  
5 their use.

Deterative shaped bodies, more particularly tablets, have a number of advantages over powder-form compositions, such as easy handling, simple dosage and low packaging volumes.

10 Unfortunately, problems arise out of the fact that, to achieve adequate dimensional stability and fracture resistance, relatively high pressures have to be applied in the compression of the powder-form ingredients. In view of the heavy compaction which they undergo, corresponding tablets often show inadequate storage stability in regard to  
15 sensitive ingredients (bleaching agent, perfume, enzymes, silver protectors, dyes, surfactants), reduced performance (particularly against such soils as tea, milk, starch) by comparison with comparable amounts of active ingredient made up in another form, occasionally inadequate protection of sensitive materials to be cleaned and impaired disintegration  
20 and dissolving properties in use.

According to some patents belonging to the prior art, some of these problems are said to have been solved.

In many cases, however, the consumer is unable to reproduce the performance advantages described in those documents. Accordingly, an  
25 important problem confronting manufacturers of deterative shaped bodies is to satisfy the consumer.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to

provide high-performance, easy-to-handle deterative shaped bodies, above all dishwasher tablets, laundry detergent tablets, stain remover tablets or water softener tablets for use in the home, more particularly for use in machines, with high storage stability, minimal packaging volume, a good  
5 fragrance profile and a defined solubility profile which, above all, would guarantee high consumer satisfaction.

This problem has surprisingly been solved by a shaped body in which an ingredient (I) containing a constituent from the group of bleach activators is mainly located in a defined region, this region representing no  
10 more than 40% by volume of the shaped body.

Accordingly, the present invention relates to a shaped body containing builders, alkali sources, bleaching agents, enzymes and surfactants, characterized in that more than 80% by weight of an active substance (I) containing a constituent from the group of bleach activators is  
15 present in a region of no greater than 40% by volume.

Besides the constituent from the group of bleach activators, the ingredient (I) may also be an oxygen- or chlorine-based bleaching agent, a silver protector and/or a soil-release compound, an enzyme, a surfactant or a component or a compound for controlling solubility. However, the  
20 ingredient (I) may also be a mixture of these components.

In one particularly preferred embodiment, the ingredient (I) is a mixture of a component or a compound for controlling solubility besides the constituent from the group of bleach activators and at least one other ingredient from the group consisting of bleaching agent and/or silver  
25 protector and/or soil-release compound and/or enzyme and/or a surfactant.

The solubility of the region containing the ingredient (I), the surface, the nature of the compression and storage stability can also have a critical bearing on the properties of the tablet.

According to the invention, it is favorable if the region containing  
30 more than 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more than 95% by weight and, most preferably, 100% by weight



of an ingredient (I) present is surrounded in exactly three directions in space by other ingredients of the shaped body.

In another preferred embodiment of the invention, at least one region containing more than 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more than 95% by weight and most preferably 100% by weight of an ingredient (I) present dissolves more than 5%, preferably more than 10%, more preferably more than 25%, most preferably more than 50% and, in one particularly advantageous embodiment, more than 100% faster than the remaining region and/or regions of the shaped body.

According to the invention, it is also positive if more than 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more than 95% by weight and most preferably 100% by weight of an ingredient (I) present is contained in a region of no greater than 40% by volume, preferably between 5 and 30% by volume, more preferably between 10 and 25% by volume and most preferably between 15 and 20% by volume of the shaped body.

The overall result can also be desirably influenced if the increase in weight of the region with no more than 40% of the surface containing more than 80% by weight of an ingredient (I) during storage under normal domestic conditions, i.e. between 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days, preferably 60 days and more preferably 90 days is no more than 50% by weight, preferably no more than 40% by weight, more preferably no more than 30% by weight, most preferably no more than 20% by weight and, in one particularly advantageous embodiment, no more than 10% by weight and, in the most favorable case, no more than 5% by weight.

The overall result can also be desirably influenced if the loss of active substance (I) of the region during storage under normal domestic conditions, i.e. between 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days,

preferably 60 days and more preferably 90 days is no more than 50% by weight, preferably no more than 40% by weight, more preferably no more than 30% by weight, most preferably no more than 20% by weight and, in one particularly advantageous embodiment, no more than 10% by weight and, in the most favorable case, no more than 5% by weight.

The overall result can also be desirably influenced if the absorption maximum of a 1% solution of a colored region or a colored component during storage under normal domestic conditions, i.e. between 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days, preferably 60 days and more preferably 90 days is no more than 100 wave numbers, preferably no more than 50 wave numbers, more preferably no more than 30 wave numbers, most preferably no more than 20 wave numbers and, in one particularly advantageous embodiment, no more than 10 wave numbers and, in the most favorable case, no more than 5 wave numbers.

The shaped body according to the invention is also positively influenced if the region containing more than 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more than 95% by weight and, most preferably, 100% by weight of an ingredient (I) present is surrounded in exactly three directions in space by other ingredients of the shaped body.

#### Solubility

The solubility can be influenced by components and/or compounds for accelerating solubility (disintegrators) or retarding solubility.

Suitable disintegrators are any of the disintegrators known from the prior art. Particular reference is made in this regard to **Römpp (9th Edition, Vol. 6, page 4440)** and **Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6th Edition, 1987)**. Particularly suitable disintegrators are such materials as starch, cellulose and cellulose derivatives, alginates, dextrans, crosslinked polyvinyl pyrrolidones and others; systems of weak

acids and carbonate-containing disintegrators, more particularly citric acid and tartaric acid in combination with hydrogen carbonate or carbonate and polyethylene glycol sorbitan fatty acid ester.

According to International patent application **WO-A-96/06156** also, it  
5 can be of advantage to incorporate disintegrators in detergent tablets. In this case, too, typical disintegrators are said to include microcrystalline cellulose, sugars, such as sorbitol, and layered silicates, more particularly fine-particle and swellable layered silicates of the bentonite and smectite type. Effervescent substances, such as citric acid, bisulfate, bicarbonate,  
10 carbonate and percarbonate, are also mentioned as possible disintegration aids.

European patent applications **EP-A-0 466 485**, **EP-A-0 522 766**, **EP-A-0 711 827**, **EP-A-0 711 828** and **EP-A-0 716 144** describe the production of deterative tablets in which compacted particulate material with a particle  
15 size of 180 to 2000  $\mu\text{m}$  is used. The resulting tablets may have both a homogeneous structure and a heterogeneous structure. According to **EP-A-0 522 766**, at least those particles which contain surfactants and builders are coated with a solution or dispersion of a binder/disintegration aid, more particularly polyethylene glycol. Other binders/disintegration aids are -  
20 again - the already repeatedly described and known disintegrators, for example starches and starch derivatives, commercially available cellulose derivatives, such as crosslinked and modified cellulose, microcrystalline cellulose fibers, crosslinked polyvinyl pyrrolidones, layered silicates, etc. Weak acids, such as citric acid or tartaric acid which, in conjunction with  
25 carbonate-containing sources, lead to effervescent effects on contact with water and which, according to Römpp's definition, belong to the second class of disintegrators, may also be used as a coating material.

Particular reference is made to hitherto unpublished **DE 197 10 254** which describes disintegrators of which the particle size distribution (sieve  
30 analysis) is such that at most 1% by weight, preferably less, of dust is present and a total (including any dust present) of less than 10% by weight

of the disintegrator granules are smaller than 0.2 mm. At least 90% by weight of the disintegrator granules advantageously have a particle size of at least 0.2 mm and at most 3 mm. These disintegrators are particularly suitable for the purposes of the present invention. Detergent shaped  
5 bodies containing granular or optionally co-granulated disintegrators are also described in German patent application **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) and in International patent application **WO98/40463** (Henkel). These documents also contain details of the production of granulated, compacted or co-granulated cellulose disintegrators. The particle sizes of  
10 such disintegrators is generally above 200  $\mu\text{m}$ , at least 90% by weight of the disintegrators preferably being between 300 and 1600  $\mu\text{m}$  in size and, more preferably, between 400 and 1200  $\mu\text{m}$  in size. The relatively coarse cellulose-based disintegrators mentioned above and described in detail in the cited documents are preferably used as disintegrators in accordance  
15 with the present invention and are commercially available, for example, under the name of Arbocel® TF-30-HG from Rettenmaier.

Disintegrators belonging to the group of organic acids, for example citric acid, or a citric acid/bicarbonate mixture and/or the celluloses and cellulose derivatives are also suitable. If a disintegrator is present in the  
20 shaped body, the dissolving time of the shaped body as a whole is preferably shorter than the duration of the main wash cycle of a conventional dishwashing machine, i.e. shorter than 40 mins., preferably shorter than 30 mins., more preferably shorter than 20 mins., and most preferably shorter than 10 mins.

25 In a particularly preferred embodiment of the invention, the faster dissolving region contains at least one acidifying agent. Suitable acidifying agents are, for example, boric acid and alkali metal hydrogen sulfates, alkali metal dihydrogen phosphates and other inorganic salts. However, organic acidifying agents are preferably used, citric acid being a particularly  
30 preferred acidifying agent. However, other solid mono-, oligo- and polycarboxylic acids in particular may also be used. Within this group,

tartaric acid, succinic acid, malonic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, oxalic acid and polyacrylic acid are preferred. Organic sulfonic acids, such as amidosulfonic acid, may also be used. Sokalan® DCS (trademark of BASF), a mixture of succinic acid (max. 31% by weight), glutaric acid  
5 (max. 50% by weight) and adipic acid (max. 33% by weight), is commercially obtainable and may also be used with advantage as an acidifying agent for the purposes of the present invention.

According to the invention, preferred detergent shaped bodies are those in which an acidifying agent selected from the group of organic di-,  
10 tri- and oligocarboxylic acids or mixtures thereof is present in the faster dissolving region, citric acid being particularly preferred. The acidifying agents mentioned are preferably either sole components I or at least a part thereof. Accordingly, in a preferred embodiment of the invention, at least 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more  
15 than 95% by weight and, most preferably, 100% by weight of the acidifying agent present in the shaped body is present in the faster dissolving region.

In preferred embodiments of the present invention, the faster dissolving region may contain - besides the acidifying agent - other ingredients to which the criterion relevant to the ingredient I may also be  
20 advantageously applied, i.e. at least 80% by weight, preferably more than 90% by weight, more preferably more than 95% by weight and most preferably 100% by weight of these ingredients, too, is contained in the faster dissolving region. These other ingredients are, for example, carbonates and/or hydrogen carbonates of which the use in combination  
25 with an acidifying agent leads to the evolution of gas on contact with water which further reduces the dissolving times. An effervescent system such as this may be formulated with an excess of acidifying agent, so that an acidic prerinse cycle is possible, although other ingredients may also be incorporated in the faster dissolving region, so that the effervescent system  
30 releases the other ingredients more quickly. If effervescent systems are used, the dissolving time of the faster dissolving region is still preferably

below the values mentioned above, i.e. below 10 mins., preferably below 5 mins. and more preferably below 2 mins. Quick-dissolving regions such as these can produce distinct advantages in regard to cleaning performance.

5 In general, paraffins and/or microwaxes and/or the high molecular weight polyethylene glycols described in detail in the prior art are normally used as dissolution retarders. The use of mixtures mentioned in hitherto unpublished **DE 197 27 073**, of which the disclosure is hereby specifically included as part of the present disclosure, is particularly suitable for the purposes of the present application.

10 If the shaped body contains a component for retarding solubility, the dissolving time of the shaped body as a whole in cold (20°C) water - in one preferred embodiment - is longer than the prerinse cycle of a commercially available dishwashing machine, i.e. longer than 5 mins. and preferably longer than 10 mins. In cases such as these, a relatively small region of  
15 the shaped body may be dissolution-retarded, so that the greater part of the shaped body makes up the faster dissolving region. By adopting such measures for delaying dissolution, certain ingredients, for example, are only released in the final rinse cycle which affords further advantages in regard to cleaning performance.

20 However, instead of a component for retarding solubility, a component for accelerating solubility may also be used. Such components preferably emanate from the group of polyethylene glycols having molecular weights of 1500 to 4000 and preferably in the range from 1500 to 3000.

25

#### General forms of presentation

The shaped body may assume any of the various three-dimensional forms which are listed inter alia in patents belonging to the prior art and in the standard works of the specialist literature (for example: **Riedel**, "Die  
30 Tablette"). The region in which the ingredient (I) is contained is also not confined to any particular three-dimensional form. However, a dimension

in one direction in space of more than 5 mm is preferred for practical reasons.

Specific forms of presentation

5           In one preferred embodiment, the invention provides homogeneous or heterogeneous shaped bodies of known construction.

          These include in particular cylindrical tablets which preferably have a diameter of 15 to 60 mm and, more particularly,  $30 \pm 10$  mm. The height of these tablets is preferably from 5 to 30 mm and more preferably from 15  
10   to 28 mm. Shaped bodies with a diameter of 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 and 39 mm have proved to be particularly favorable. In particular embodiments, the height is 24, 25, 26, 27 or 28 mm.

          However, square, rectangular, trapezoidal, oval and irregularly shaped bases may also be used with advantage. The edge lengths are  
15   preferably between 15 and 60 mm and more preferably  $30 \pm 10$  mm.

          The weight of the individual shaped bodies, more particularly tablets, is preferably 15 to 60 g and more preferably 20 to 40 g per shaped body or tablet. By contrast, the density of the shaped bodies or tablets normally assumes values above  $1 \text{ kg/dm}^3$  and preferably in the range from 1.1 to 1.4  
20    $\text{kg/dm}^3$ .

          One or more shaped bodies, for example 2 to 4 shaped bodies, more particularly tablets, may be used according to the particular application, the water hardness range and the nature of the soils to be removed. Other shaped bodies according to the invention may have even  
25   smaller diameters or dimensions, for example around 10 mm.

          A homogeneous shaped body in the context of the present invention is understood to be one in which the ingredients of the shaped body - except for the region containing ingredient (I) - are homogeneously distributed in such a way that differences between ingredients and/or active  
30   substances are not visible to the naked eye. The granular structure of the solids used is of course still discernible. In one preferred embodiment of

the invention, only one other region (phase) is present besides the region containing the ingredient (I).

Accordingly, heterogeneous shaped bodies in the context of the present invention are those in which the ingredients present besides the ingredient (I) do not have to be homogeneously distributed. In one simple case, heterogeneous shaped bodies may be produced, for example, by giving the various ingredients different colors and/or by providing them with different fragrance components.

Another case which, according to the invention, counts as a non-homogeneous (heterogeneous) shaped body is an embodiment in which a shaped body comprising several layers (phases), i.e. at least two layers, besides the region containing the ingredient (I) is compressed. For example, these various layers may have different disintegration and dissolving rates and/or may contain different ingredients. This can result in advantageous performance properties of the shaped bodies. If, for example, ingredients which adversely affect one another are present in the shaped bodies, they can be separated. If a particular sequence of cleaning conditions is to be created in a machine, one (or more) component(s) may be integrated in a (or the) faster disintegrating and/or faster dissolving layer while the other component(s) is incorporated in a (or the) more slowly dissolving layer, so that one component can act in advance or can have already reacted off by the time another component dissolves.

In one preferred embodiment of the invention, another two phases are present besides the region containing the ingredient (I). It is particularly favorable if the ratios by volume of the other two phases are between 10:1 and 1:10, preferably between 5:1 and 1:5 and more preferably between 2:1 and 1:2.

Another particularly preferred embodiment is characterized in that three or more other phases are present.

The layered structure of the shaped bodies may be stack-like, in which case the inner layer(s) dissolve(s) at the edges of the shaped body



before the outer layers have completely dissolved or disintegrated. However, the inner layer(s) may also be completely and/or partly surrounded by the layers situated further to the outside which prevents and/or retards the early dissolution of constituents of the inner layer(s).

5           In another preferred embodiment of the invention, a tablet consists of at least three layers, i.e. two outer layers and at least one inner layer, at least one of the inner layer(s) containing a peroxy bleaching agent whereas, in the case of the stack-like tablet, the two cover layers and - in the case of the jacket-like tablet - the outermost layers are free from peroxy  
10   bleaching agent. Peroxy bleaching agent and any bleach activators or bleach catalysts and/or enzymes present can also be separated from one another in one and the same tablet and/or shaped body. Embodiments such as these have the advantage that there is no danger of any unwanted interactions in the shaped bodies according to the invention.

15           In another favorable and preferred embodiment of the present invention, one of the bleach components or the bleach component, more especially the chlorine component, is not made up in one phase with the perfume component. Another favorable and preferred embodiment of the invention is characterized in that the silver protector component is not  
20   made up with (any of) the bleach component(s). In another favorable and preferred embodiment of the invention, one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the bleach activator. Another favorable and preferred embodiment of the invention is characterized in that one of the components, or the component, for  
25   controlling solubility is made up together with enzymes. Another favorable and preferred embodiment of the invention is characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the bleaching agent. Another favorable and preferred  
30   embodiment of the invention is characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the silver protector component. Another favorable and

preferred embodiment of the invention is characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with at least 50% by weight, preferably more than 70% by weight and, more preferably, more than 90% by weight of a surfactant or the  
5 surfactant mixture as a whole.

The shaped bodies according to the invention are produced by any of the methods normally used for producing shaped bodies.

In some embodiments, it has proved to be particularly favorable to introduce the region containing the ingredient(s) (I) in the form of a liquid  
10 (quite generally a solution and/or melt), optionally at elevated temperature, into a preformed recess of the surrounding ingredients and then to allow this region to solidify by applying conventional technical measures (quite generally drying and/or cooling). A viscosity of more than 1,500 mPas, preferably more than 2,000 mPas, more preferably between 2,000 and  
15 15,000 mPas, most preferably between 2,500 and 7,000 mPas and, in a particularly advantageous embodiment, between 3,000 and 4,000 mPas, has proved to be particularly effective.

It has proved to be particularly effective to combine the ingredient (I) with fusible carrier materials. These include in principle any substances  
20 which solidify at or particularly above room temperature.

According to the invention, nonionic surfactants (Dehypon® LT 104, Dehypon® LS 54, Dehydol® LS 30, Lutensol® AT 80), polyethylene glycols with various molecular weights (PEG 400, 12000), soaps (Lorol® C 16), stearates (Cutina® GMS), and also thickened caustic soda and fusible  
25 salts, such as sodium carbonate decahydrate, have proved to be particularly suitable carrier materials. The advantages and disadvantages of the individual ingredients can be reproduced by the expert in tests.

The use of mixtures mentioned in hitherto unpublished **DE 197 27 073**, of which the disclosure is hereby specifically included as part of the  
30 present disclosure, is particularly suitable for the purposes of the present application.

In other embodiments, parts of the shaped body and/or components of the shaped body are treated by exposure to microwave radiation in order positively to influence their strength, moisture content and solubility.

However, the constituents may also be simply compressed. In this case, microtabs and shaped bodies smaller in their dimensions than the final shaped body may be used in addition to powders and granules.

#### Specific ingredients

Particular ingredients (I) used in accordance with the invention are bleach activators. Known bleach activators are compounds which contain one or more N- or O-acyl groups, such as compounds from the class of anhydrides, esters, imides and acylated imidazoles or oximes. Examples are tetraacetyl ethylenediamine (TAED), tetraacetyl methylenediamine (TAMD) and tetraacetyl hexylenediamine (TAHD) and also pentaacetyl glucose (PAG), 1,5-diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT) and isatoic anhydride (ISA).

The bleach activators used may be compounds which form aliphatic peroxocarboxylic acids preferably containing 1 to 10 carbon atoms and, more particularly, 2 to 4 carbon atoms and/or optionally substituted perbenzoic acid under perhydrolysis conditions. Suitable bleach activators are substances which carry O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more especially tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, more especially 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, more especially tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acyl imides, more especially N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nonanoyl or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, more especially phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, more especially triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-methyl morpholinium

acetonitrile methyl sulfate (MMA) and the enol esters known from German patent applications **DE 196 16 693** and **DE 196 16 767** and also acetylated sorbitol and mannitol and the mixtures thereof (SORMAN) described in European patent application **EP 0 525 239**, acylated sugar derivatives, more especially pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose and acetylated, optionally N-alkylated, glucamine and gluconolactone, and/or the N-acylated lactams, for example N-benzoyl caprolactam, which are known from International patent applications **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** and **WO 95/17498**. The hydrophilically substituted acyl acetals known from German patent application **DE 196 16 769** and the acyl lactams described in German patent application **DE 196 16 770** and in International patent application **WO 95/14075** are also preferably used. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application **DE 44 43 177** may also be used. Bleach activators such as these are present in the usual quantities, preferably in quantities of 1% by weight to 10% by weight and more preferably in quantities of 2% by weight to 8% by weight, based on the detergent/cleaner as a whole.

In addition to or instead of the conventional bleach activators mentioned above, the sulfonimines known from European patents **EP 0 446 982** and **EP 0 453 003** and/or bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes may be present as so-called bleach catalysts. Suitable transition metal compounds include in particular the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-salen complexes known from German patent application **DE 195 29 905** and the N-analog compounds thereof known from German patent application **DE 196 20 267**, the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-carbonyl complexes known from German patent application **DE 195 36 082**, the manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and copper complexes with nitrogen-containing tripod ligands described in German

patent application **DE 196 05 688**, the cobalt-, iron-, copper- and ruthenium-ammine complexes known from German patent application **DE 196 20 411**, the manganese, copper and cobalt complexes described in German patent application **DE 44 16 438**, the cobalt complexes described  
5 in European patent application **EP 0 272 030**, the manganese complexes known from European patent application **EP 0 693 550**, the manganese, iron, cobalt and copper complexes known from European patent **EP 0 392 592** and/or the manganese complexes described in European patent **EP 0 443 651** or in European patent applications **EP 0 458 397**, **EP 0 458 398**,  
10 **EP 0 549 271**, **EP 0 549 272**, **EP 0 544 490** and **EP 0 544 519**. Combinations of bleach activators and transition metal bleach catalysts are known, for example, from German patent application **DE 196 13 103** and International patent application **WO 95/27775**. Bleach activators from the group of polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl  
15 ethylenediamine (TAED), N-acyl imides, more particularly N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nonanoyl or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), MMA are preferably used, preferably in quantities of up to 10% by weight, more preferably in quantities of 0.1% by weight to 8% by weight, most preferably  
20 in quantities of 2 to 8% by weight and, with particular advantage, in quantities of 2 to 6% by weight, based on the detergent/cleaner as a whole.

Bleach-boosting transition metal complexes, more particularly containing the central atoms Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti and/or Ru, preferably selected from the group of manganese and/or cobalt salts and/or  
25 complexes, more preferably the cobalt (ammine) complexes, cobalt (acetate) complexes, cobalt (carbonyl) complexes, chlorides of cobalt or manganese and manganese sulfate, are also present in typical quantities, preferably in a quantity of up to 5% by weight, more preferably in a quantity of 0.0025% by weight to 1% by weight and most preferably in a quantity of  
30 0.01% by weight to 0.25% by weight, based on the detergent/cleaner as a whole. In special cases, however, more bleach activator may even be

used.

Particular ingredients (I) used in accordance with the invention are substances which prevent the resoiling of surfaces and/or which facilitate the separation of soil after a single application (so-called soil-release  
5 compounds).

The soil-release compounds used in accordance with the invention include any of the compounds known from the prior art. Cationic polymers known, for example, from the following documents are particularly suitable:

According to **EP-A-0 167 382**, **EP-A-0 342 997** and **DE-OS 26 16**  
10 **404**, cationic polymers are added to cleaning compositions to obtain streak-free cleaning of the surfaces.

**EP-A-0 167 382** describes liquid cleaning compositions which may contain cationic polymers as thickeners. Hydroxypropyl trimethyl ammonium guar; copolymers of aminoethyl methacrylate and acrylamide and  
15 copolymers of dimethyl diallyl ammonium chloride and acrylamide are described as particularly suitable cationic polymers.

**EP-A-0 342 997** describes multipurpose cleaners which may contain cationic polymers, polymers containing imino groups in particular being used.

20 **DE-OS 26 16 404** describes cleaning compositions for glass containing cationic cellulose derivatives. The addition of the cationic cellulose derivatives to the compositions ensures better drainage of the water so that streak-free glass is obtained.

**EP-A-0 467 472**, for example, describes cleaning compositions for  
25 hard surfaces which contain cationic homopolymers and/or copolymers as soil-release polymers. These polymers contain quaternized ammonium alkyl methacrylate groups as monomer units. These compounds are used to finish the surfaces in such a way that the soils can be removed more easily the next time the surfaces are cleaned.

30 Particular preference is attributed to the cationic polymers selected from cationic polymers of copolymers of such monomers as trialkyl am-

monium alkyl (meth)acrylate or acrylamide; dialkyl diallyl diammonium salts; polymer-analog reaction products of ethers or esters of polysaccharides with lateral ammonium groups, more particularly guar, cellulose and starch derivatives; polyadducts of ethylene oxide with ammonium groups; quaternary ethylene imine polymers and polyesters and polyamides containing quaternary lateral groups as soil-release compounds.

Natural polyuronic acids and related substances and also polyampholytes and hydrophobized polyampholytes and mixtures of these substances are also particularly preferred for the purposes of the present invention.

According to the invention, between 0 and 5% by weight of enzymes, based on the composition as a whole, may be added to the detergent/cleaner to improve performance or guarantee the same quality of cleaning under milder conditions. The most commonly used enzymes include lipases, amylases, cellulases and proteases. Preferred proteases are, for example, BLAP® 140 (Biozym), Optimase® M-440 and Opticlean® M-250 (Solvay Enzymes); Maxacal® CX and Maxapem® or Esperase® (Gist Brocades) and even Savinase® (Novo). Particularly suitable celluloses and lipases are Celluzym® 0,7 T and Lipolase® 30 T (Novo Nordisk). Particularly suitable amylases are Duramyl® and Termamyl® 60 T and Termamyl® 90 T (Novo), Amylase-LT® (Solvay Enzymes) and Maxamyl® P5000 (Gist Brocades). Other enzymes may also be used.

Particular ingredients (I) used in accordance with the invention are oxygen bleaching agents, preferably the alkali metal perborates and hydrates thereof and alkali metal percarbonates, sodium perborate (monohydrate or tetrahydrate) or sodium percarbonate and hydrates thereof preferably being used in accordance with the invention. The persulfates may also be used.

However, other typical oxygen bleaching agents are the organic peracids. Organic acids preferably used include above all the extremely effective phthalimidoperoxycaproic acid although, in principle, any other

known peracids may also be used.

Dishwasher detergents according to the invention may contain corrosion inhibitors as ingredient (I) to protect the tableware or the machine itself, silver protectors being particularly important for dishwashing machines. Known corrosion inhibitors, for example those described in **DE 43 25 922**, **DE 41 28 672** and **DE 43 38 724**, may be used. Above all, silver protectors selected from the group of triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotriazoles and the transition metal salts or complexes may generally be used. Benzotriazole and/or alkylaminotriazole is/are particularly preferred. In addition, dishwashing formulations often contain corrosion inhibitors containing active chlorine which are capable of distinctly reducing the corrosion of silver surfaces. According to the above documents, chlorine-free dishwashing detergents contain in particular oxygen- and nitrogen-containing organic redox-active compounds, such as dihydric and trihydric phenols, for example hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol and derivatives of these compounds. Salt-like and complex-like inorganic compounds, such as salts of the metals Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co and Ce are also frequently used. Of these, the transition metal salts selected from the group of manganese and/or cobalt salts and/or complexes are preferred, cobalt(amine) complexes, cobalt(acetate) complexes, cobalt(carbonyl) complexes, chlorides of cobalt or manganese and manganese sulfate being particularly preferred. Zinc compounds may also be used to prevent corrosion of tableware.

#### Other ingredients

In the shaped bodies according to the invention, all ingredients (I) described above can also perform the function of other ingredients should the condition of the region according to the invention be fulfilled by other ingredients.

Water-soluble and water-insoluble builders may be used in the



detergents/cleaners according to the invention, above all to bind calcium and magnesium. Water-soluble builders are preferred because, in general, they tend less to form insoluble residues on tableware and hard surfaces. Typical builders which may be present in quantities of 10 to 90% by weight, based on the composition as a whole, in accordance with the invention are the low molecular weight polycarboxylic acids and salts thereof, the homopolymeric and copolymeric polycarboxylic acids and salts thereof, the carbonates, phosphates and silicates. Water-insoluble builders include the zeolites, which may also be used, and mixtures of the builders mentioned above.

Trisodium citrate and/or pentasodium tripolyphosphate and/or sodium carbonate and/or sodium bicarbonate and/or gluconates and/or silicate builders from the class of disilicates and/or metasilicates are preferably used.

Alkali sources may be present as further ingredients. Alkali sources are alkali metal hydroxides, alkali metal carbonates, alkali metal hydrogen carbonates, alkali metal sesquicarbonates, alkali metal silicates, alkali metal metasilicates and mixtures of the substances mentioned above. According to the invention, alkali metal carbonates, more particularly sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate or sodium sesquicarbonate, are preferably used.

A builder system containing a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate is particularly preferred.

Another particularly preferred builder system contains a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate and sodium disilicate.

In principle, any surfactants may be used as surfactants. Nonionic surfactants, above all low-foaming nonionic surfactants, are preferred although other low-foaming surfactants may also be used. Alkoxylated alcohols, especially ethoxylated and/or propoxylated alcohols, alkyl polyglycosides, and alkyl polyglucamides are particularly preferred.

Alkoxylated alcohols are generally understood by the expert to be

the reaction products of alkylene oxide, preferably ethylene oxide, with alcohols, the relatively long-chain alcohols ( $C_{10}$  to  $C_{18}$ , preferably between  $C_{12}$  and  $C_{16}$  such as, for example,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$  and  $C_{18}$  alcohols) being preferred for the purposes of the present invention. In  
5 general, a complex mixture of addition products differing in their degree of ethoxylation is formed from  $n$  moles of ethylene oxide and 1 mole of alcohol, depending on the reaction conditions. Another embodiment is characterized by the use of mixtures of alkylene oxides, preferably a mixture of ethylene oxide and propylene oxide. If desired, "end-capped"  
10 alcohol ethoxylates, which may also be used in accordance with the invention, may also be obtained by etherification with short-chain alkyl groups, preferably butyl groups, in a concluding step. According to the invention, highly ethoxylated fatty alcohols or mixtures thereof with end-capped fatty alcohol ethoxylates are particularly preferred for the purposes  
15 of the invention.

Alkyl polyglycosides are surfactants which may be obtained by reacting sugars and alcohols using the relevant methods of preparative organic chemistry, a mixture of monoalkylated oligomeric or polymeric sugars being obtained according to the particular method of production  
20 used. Preferred alkyl polyglycosides are alkyl polyglucosides. In a particularly preferred embodiment, the alcohol is a long-chain fatty alcohol or a mixture of long-chain fatty alcohols while the degree of oligomerization of the sugars is between 1 and 10.

Fatty acid polyhydroxylamides (glucamides) are acylated reaction  
25 products of the reductive amination of a sugar (glucose) with ammonia, long-chain fatty acids, long-chain fatty acid esters or long-chain fatty acid chlorides generally being used as acylating agents. Secondary amides are formed if methyl amine or ethyl amine is used instead of ammonia for the reduction process, as described for example in **SÖFW Journal**, 119,  
30 (1993), 794-808. Carbon chain lengths of  $C_6$  to  $C_{12}$  are preferably used in the fatty acid moiety.

The regions of the shaped body may be colored. In one particularly preferred embodiment, one or more regions in the shaped body or all the regions in the shaped body are differently colored. In one special embodiment of the shaped body, the color is red. In another special  
5 embodiment of the shaped body, the color is green. In another special embodiment of the shaped body, the color is yellow. In another special embodiment of the shaped body, the color is a mixture of different colors.

The storage stability of the shaped body is particularly important. In one particularly preferred embodiment of the invention, the increase in  
10 weight of the region of the ingredient (I) during storage under normal domestic conditions, i.e. between 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days, preferably 60 days and more preferably 90 days is no more than 50% by weight, preferably no more than 40% by weight, more preferably no more  
15 than 30% by weight, most preferably no more than 20% by weight and, in one particularly advantageous embodiment, no more than 10% by weight and, in the most favorable case, no more than 5% by weight.

In another particularly preferred embodiment of the invention, the loss of active substance of the ingredient (I) during storage under normal  
20 domestic conditions, i.e. between 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days, preferably 60 days and more preferably 90 days is no more than 50% by weight, preferably no more than 40% by weight, more preferably no more than 30% by weight, most preferably no more than 20% by weight and, in  
25 one particularly advantageous embodiment, no more than 10% by weight and, in the most favorable case, no more than 5% by weight.

In another particularly preferred embodiment of the invention, the absorption maximum of a 1% solution of a colored region or a colored component during storage under normal domestic conditions, i.e. between  
30 15 and 30°C and between 5 and 55% and preferably between 15 and 35% air humidity for a period of 30 days, preferably 60 days and more preferably

90 days is no more than 100 wave numbers, preferably no more than 50 wave numbers, more preferably no more than 30 wave numbers, most preferably no more than 20 wave numbers and, in one particularly advantageous embodiment, no more than 10 wave numbers and, in the  
5 most favorable case, no more than 5 wave numbers.

### Examples

The following formulations were mixed and compressed to shaped bodies. The ingredients shown in brackets are examples of the class of  
10 compounds in question, but may be replaced by other substances listed in the application. The starting formulations represent preferred ranges of the invention.

In the measurement of effectiveness, the particular ingredient (I) selected was transferred to the region according to the invention. In the  
15 other region (other regions), it was reduced in accordance with the invention or left out altogether before the studies were carried out.

Possible starting formulation (Ra) and test formulations (Va) (figures = % by weight):

20

Ingredient	Ra	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7
Phosphate (sodium tripolyphosphate)	30-60	54.8	56.4	30.5	43	48	48	47
Sodium carbonate	5-25	15.9	13.2	21.5	7	20	12	24
Sodium disilicate	0-40	7.3	7.5	33.7	20	3	14	
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2.2	2.2			1		5
Sodium metasilicate	0-10			1.8				0
Sodium hydrogen carbonate	0-10				1		3	
Bleach (sodium perborate)	2-20	9.0	9.0	6.7	15	10	12	9
Bleach activator (TAED) (co-pentammine-Cl)	0-5	2.1	2.1		3	2	1	1.5
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2.0	2.0	0.7	3	3	3	2.5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0-5	1.8	1.8	1.0	2	2	3	2.5
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	0.9	0.9		2			1.5
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	2.0	2.0	2.0	2	4	3	1.5
Silver protector (benzotriazole)	0-3	0.3	0.3	0	0.3	0.2		0.5
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-10					6		
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10		2.0	1.0				3
Perfume	0-1	0.2	0.2	0.2	1	0.4	1	0.5
Dye	0-4	1.4	1.3	1.4	0.7	0.4		1.5

The builder system of the above starting formulation may also have the following composition (all other ingredients same as for a).

Ingredient	Rb	Vb1	Vb2	Vb3	Vb4	Vb5	Vb6	Vb7
Phosphate (sodium tripolyphosphate)	30-60	59	56	53	48	48	48	47
Carbonate (sodium carbonate)	5-25	21.2	20.3	22.7	17	20	16	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		2	10	5	4		5
Sodium metasilicate	0-10			1.8				
Sodium hydrogen carbonate	0-10				1		3	

Examples of another starting formulation (R) according to the present invention and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Rc	Vc1	Vc2	Vc3	Vc4
Phosphate (sodium triphosphate)	15-35	30	21	35	40
Carbonate (sodium carbonate)	25-55	39	50	40	35
Sodium hydrogen carbonate	10-20	14	19	15	12
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	3	0		
Sodium disilicate	0-10				
Sodium disilicate	0-10	0	0	0	5
Bleach (sodium perborate)	2-10	7	8	5	5
Bleach activator (TAED)	0-5	1	0	1	1
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0.4-2	1	0.5	0.5	0.5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0.4-2	1	0.5	0.5	0.5
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	0	0	0	0
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	2	1	1	1
Silver protector (benzotriazole)	0-3	0.5	0	0.3	0
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10	0	0		0
Perfume	0-1	0	0	0.7	0
Dye	0-4	0.5	0	1	0

Further examples of a starting formulation (R) according to the present application and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Rd	Vd1	Vd2	Vd3	Vd4
Trisodium citrate	20-55	44	34	44	44
Sodium hydrogen carbonate	5-35	24	9	34	20
Carbonate (sodium carbonate)	0-10	7			
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		6		
Sodium disilicate	0-25		20		
Bleach (sodium perborate)	0-22	9	16	17	
Bleach activator (TAED)	0-25	3	1	0	20
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0.4-5	2.5	3	1	5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0.4-5	2	3	1	5
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	1.5	2.3		2
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	2.5	1.7	2	1
Silver protector (benzotriazole)	0-3	0.5	0.5		

Ingredient	Rd	Vd1	Vd2	Vd3	Vd4
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10	3	1.5		
Perfume	0-1	0.9	0.5	1	1
Dye	0-4	0.1	1.5		2

Further examples of a starting formulation (R) according to the present application and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Re	Ve1	Ve2	Ve3	Ve4
Citrate (trisodium citrate)	20-55	32	36	38	24
Phosphate (trisodium polyphosphate)	20-55	26	23	24	24
Carbonate (sodium carbonate)	1-15	11	10	11	15
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		5	1.5	6
Silicate (sodium disilicate)	0-25	3			6
Bleach (sodium perborate)	2-20	16	3	12	9
Bleach activator (TAED)	0-5	0.5	5	2	3
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0-5		5	3	2
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0-5		5	0.5	2
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	2	2		2
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-10	6	4	5	0.8
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	2.5		2.8	2
Silver protector (benzotriazole)	0-3			0.2	0.2
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10				
Perfume	0-1	1	1		1
Dye	0-4	0	1		1

Further examples of a starting formulation (R) according to the present application and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Rf	Vf1	Vf2	Vf3	Vf4
Phosphate (trisodium polyphosphate)	40-60	49	49	49	50
Carbonate (sodium carbonate)	0-20		17	19	5
Polymer (Sokalan CP5)	0-15	2	4	1	6
Silicate (sodium disilicate)	0-30	24	6	5	10

Ingredient	Rf	Vf1	Vf2	Vf3	Vf4
Bleach (sodium perborate)	0-15	10	8	10	8
Bleach activator (TAED)	0-5	1.5	2	3	2
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2	2	1.5	2.5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0-5	3.9	2	1.5	2.5
Phosphonate or phosphonic acid	0-8	0.8	1	1	2
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-10	0.2	4	3.7	5
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-8	1.5	2	4	3
Silver protector (benzotriazole)	0-5	0.1	0.5	0.3	0.5
Perfume	0-2	1	0.5	0.5	0.5
Dye	0-4	3	2	0.5	1

Further examples of a starting formulation (R) according to the present application and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Rg	Vg1	Vg2	Vg3	Vg4
Phosphate (trisodium polyphosphate)	30-60	55.7	59.6	46.5	47
Sodium disilicate	5-40	22.3	17.5	39.2	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2.2	2.2		5
Sodium metasilicate	0-10			1.8	
Sodium hydrogen carbonate	0-10				
Bleach (sodium perborate)	2-20	10	10	6.7	10
Bleach activator (co-catalyst)	0-2	1.1	1.1		0.5
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2.0	2.0	0.7	2.5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0-5	1.8	1.8	1.0	2.5
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	0.9	0.9		1.5
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	2.0	2.0	2.0	1.5
Silver protector (benzotriazole)	0-3	0.3	0.3	0	0.5
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-10				
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10		2.0	1.0	3
Perfume	0-1	0.2	0.2	0.2	0.5
Dye	0-4	1.4	1.3	1.4	1.5

Further examples of a starting formulation (R) according to the present



application and test formulations (V) (% by weight) are shown in the following Table:

Ingredient	Rh	Vh1	Vh2	Vh3	Vh4	Vh5	Vh6	Vh7
Phosphate (sodium tripolyphosphate)	30-60	40	40	40	45	45	50	35
Sodium metasilicate (5-hydrate)	5-45	45	10	40	10	30	20	35
Sodium metasilicate (0-hydrate)	5-40	10	10	8	10	8	5	10
Sodium disilicate	0-40	0	30	0	15	10	5	0
Paraffin oil	0-10	4	5	5	5	6	5	0
Bleach (trichloroisocyanuric acid)	0.5-10	1	2	2	3	1	5	5
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0-5			1	2		2	2
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0-5			1	2		2	2
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5		2	2	2		2	3
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-10		1		4		2	4
Perfume	0-1		0.3	0.3	1		1	0.5
Dye	0-4		0.7	0.7	1		1	2.5

Another starting formulation (R) (% by weight) and test formulations (V) were tested:

Ingredient	R1	V1	V2	V3
Sodium carbonate	35-55	43.5	45	55
Sodium hydrogen carbonate	15-35	15	25	34
Polymer (Sokalan CP5)	3-10	5	3	0
Sodium metasilicate	0-10	3	2	0
Bleach (sodium perborate)	5-12	6	10	8
Bleach activator (TAED)	0-5	1	2	0
Enzyme (amylase) (Duramyl 60 T)	0.4-2	1	1	0.5
Enzyme (protease) (Blap 200 S)	0.4-2	1	1	0.5
Phosphonate or phosphonic acid	0-5	0	2	0
Nonionic surfactant (Dehypon LS 54)	0-5	1	2	1
Tabletting aid (polyethylene glycol)	0-5		3	
Silver protector (benzotriazole)	0-3	0.5	1	0
Paraffin (Mp.: 53°C)	0-10	0	2	0
Perfume	0-1	0	1	0
Dye	0-4	1	1	1

Should a shaped body according to the invention contain several phases, each formulation may also be the constituents of an individual phase, in other words the percentages are then not based - as usual - on the formulation as a whole, but rather on the composition of individual phase.

Each of the formulations may of course also contain other ingredients typical of MDWM (for example fillers, preservatives and the like) in extremely small quantities, in which case the percentage contents of the other ingredients should be varied accordingly.

The production of the shaped bodies according to the invention involves steps which are known to the expert in this field in another connection. A preferred embodiment of the shaped body according to claim 1 contains a recess in a tablet, this recess containing the ingredient

(I). Production is preferably carried out by forming a depression in a shaped body and filling the depression thus formed. The depression may be formed in a Korsch rotary press. In the present case, a Fette tablet press was used. A round tablet die (26 x 36 mm) was selected and, using  
5 a punch, a 5 mm deep recess was formed in one side, the base of the recess being selected so that a volume of 1 ml could be poured in, the surface of the tablet thereafter becoming smooth again.

A liquid mixture of paraffin and an active substance (I) was then poured in and allowed to cool. The cooling process may be assisted by  
10 conventional methods and equipment.

As already mentioned, the ingredient (I) was quantitatively reduced beforehand in accordance with the invention in the corresponding formulation surrounding the filled region and, in the present Examples and studies, was left out in the surrounding regions.

15 In comparisons with homogeneous tablets (where ingredient (I) does not correspond to the invention) and a few commercially available tablets, the tablets according to the invention proved to be superior.

The particular properties of the detergents/cleaners according to the invention were tested by comparison with known detergents/cleaners using  
20 using storage stability as an example.

The particular properties of the detergents/cleaners according to the invention were also tested by comparison with known detergents/cleaners using using the removal of enzyme-relevant stains as an example.

In addition, the particular properties of the detergents/cleaners  
25 according to the invention were tested by technically untrained people under simulated practical conditions in comparison with homogeneous tablets. Apart from dosing instructions and general safety instructions, the handling of the detergents/cleaners by the people in question in commercially available dishwashing machines was not influenced in any  
30 way. This comparison test produced particularly good results. The cleaning results were evaluated as particularly favorable.

The results obtained with a bleach activator as the ingredient (I) were obtained in a conventional 55°C wash program.

In a mixture corresponding to formulation Ra or Va1, up to 20% by weight of – in one case – n-methyl morpholinium acetonitrile methyl sulfate (MMA) and – in another case – TAED were used independently of one another as bleach activator component

In another washing test, samples (according to Ra) containing small quantities (0.25% by weight) of metal catalysts (various Mn catalysts, but especially cobalt catalyst, specifically the cobalt-pentammine-chloro complex) on the one hand in homogeneous distribution in the tablet and on the other hand in accordance with claim 1, so that the activator component was largely separated from other components (particularly enzyme-containing components and bleach-containing components), were used. The storage stability after 2 weeks was distinctly poorer in the case of the homogeneous tablet, so that the cleaning effect against milk and starch-relevant stains was far from satisfactory. However, cleaning performance against tea stains was also better in the case of the tablet according to the invention.

This applies to the entirely normal making-up of the bleach activator component in region (I) which, in the present case, represented a recess.

The effect is even clearer where a mixture of activator component and paraffin is used in a standard program at 55°C. The cleaning results were better even immediately after production. The effect improved with storage. Improvements in the removal of tea stains in particular were obtained and milk, burnt-on meat, burnt-in meat, egg and starch mixtures were also removed more effectively than by tablets without a region (I), i.e. with a homogeneously distributed component (I), and commercially available dishwasher tablets.

The effect was even discernible with paraffins having a melting point of 40 to 44°C. The effect was more pronounced with paraffins having a melting point of 46 to 48°C. The cleaning effect is also clearly discernible

with paraffins having a melting point of 57 to 60°C.

The results clearly show that the tablets according to the invention are superior to conventional dishwasher tablets.

5 In further Examples, melt dispersions of n-methyl morpholinium acetonitrile methyl sulfate (MMA) in readily soluble shell-forming substances were prepared and demonstrate the positive effects of accelerated release.

10 Recessed tablets (weight 24 g) were made by compression using a punch with a projection. The composition (in % by weight, based on the premix and hence the recessed tablet) is shown in Table 1 below:

**Table 1:** composition of the premix (% by weight):

	Premix
Sodium carbonate	24.8
Sodium tripolyphosphate	62.6
Sodium perborate	7.5
Tetraacetyl ethylenediamine	1.1
Benzotriazole	0.7
C <sub>12</sub> fatty alcohol · 3 EO	1.9
Dye	0.1
Enzymes	0.7
Perfume	0.1
Silicone oil	0.5

Melt dispersions SDE 1 to 5 were prepared by heating the particular shell-forming material and stirring in the active substance (MMA). Their composition (% by weight, based on the melt) is shown in the following Table:

	SDE 1	SDE 2	SDE 3	SDE 4	SDE 5
Sokalan® BM 1*	44.0	50.0	60.0	60.0	60.0
PEG 1550 (Mp.: 45-50°C)	44.0	50.0	40.0	-	-
PEG 3000 (Mp.: 50-56°C)	-	-	-	40.0	-
PEG 4000	-	-	-	-	40.0
Citric acid	4.8	-	-	-	-
Sodium hydrogen carbonate	7.2	-	-	-	-

\* n-methyl morpholinium acetonitrile methyl sulfate (MMA), ca. 50% on a support (BASF)

The melt dispersions were introduced into the shaped bodies as described above and allow to cool. Before they were filled, the shaped bodies weighed 24 g and were each filled with 1.3 g of the melt dispersion. The cleaning performance of the shaped bodies E1 to E5 filled with melt dispersions SDE1 to SDE5 was tested against tea stains. To this end, a tea soil was prepared in accordance with (1) and the soiled cups were washed in a commercially available dishwashing machine:

(1) Preparation of the tea soil

In a water purification kettle, 16 liters of cold local water (16°d) were briefly brought to the boil. 96 g of black tea in a nylon net were allowed to draw for 5 minutes with the lid on, after which the tea was transferred to a heated and stirred immersion tank.

60 Tea cups are immersed 25 times at 1-minute intervals in the prepared tea at a temperature of 70°C. The cups are then removed from the hooks and placed face down on a draining board to dry.

(2) Test results

The cleaning performance of the tablets against the tea soil was visually assessed by experts and scored on a scale of 0 to 10 where "0" = no cleaning and "10" = complete removal of the stains.

The tea stain removal scores were awarded for washing conditions of 55°C/16°d water hardness in the main wash cycle (i.e. "hard conditions"). A Miele G 590 with a "universal" program was used as the dishwashing machine. The cleaning results of tablets E1 to E5 by comparison with an unfilled tablet V are shown in the following Table.

	V	E4	E5	E6	E7	E8
Tea score 3°d	7.0	10.0	9.5	9.7	9.0	8.0
Tea score 16°d	4.7	7.0	6.8	8.0	7.5	5.7

The results show that tablets E1 to E5 according to the invention are far superior to the comparison tablet V in their effectiveness in removing tea stains.



**CLAIMS**

1. A shaped body containing builders, alkali sources, bleaching agents, enzymes and surfactants, characterized in that more than 80% by weight of an active substance (I) containing a constituent from the group of bleach  
5 activators is present in a region of no greater than 40% by volume.
2. A shaped body as claimed in claim 1, characterized in that a region of 1 to 30% by volume, preferably between 2 and 25% by volume and more preferably between 3 and 20% by volume of the shaped body contains more than 90% by weight, preferably more than 95% by weight and more  
10 preferably 100% by weight of an ingredient (I) present.
3. A shaped body as claimed in claim 1, characterized in that the ingredient (I) is a mixture of bleach activator and/or bleaching agent from the group of chlorine and/or oxygen bleaching agents and/or silver protector and/or enzyme and/or soil-release compound and/or a com-  
15 ponent for controlling solubility and/or other ingredients.
4. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that at least one oxygen bleaching agent selected from the group of alkali metal perborates, alkali metal percarbonates, organic peracids and hydrogen peroxide is present.
- 20 5. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the ingredient (I) contains at least one bleach activator compound and at least one fusible component for controlling solubility selected from the group of surfactants, paraffins, microwaxes and/or relatively high molecular weight polyethylene glycols.
- 25 6. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that a bleach activator, preferably from the group of polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), N-acyl imides, more particularly N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nonanoyl or  
30 isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), n-methyl morpholinium acetonitrile methyl sulfate (MMA) and/or the group of manganese and/or

cobalt salts and/or complexes, more preferably the cobalt (ammine) complexes, cobalt (acetate) complexes, cobalt (carbonyl) complexes, chlorides of cobalt or manganese and/or manganese sulfate, is present, preferably in quantities of 1% by weight to 10% by weight and more  
5 preferably in quantities of 2% by weight to 8% by weight, based on the composition as a whole.

7. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one or more builders from the group of gluconates, low molecular weight polycarboxylic acids and salts thereof,  
10 homopolymeric and copolymeric polycarboxylic acids and salts thereof, carbonates, phosphates and silicates, preferably trisodium citrate and/or pentasodium tripolyphosphate and/or sodium carbonate and/or sodium bicarbonate and/or gluconates and/or silicate builders from the class of disilicates and/or metasilicates is/are also used.

15 8. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that it contains a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate as builder system.

9. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that it contains a mixture of tripolyphosphate and sodium  
20 carbonate and sodium disilicate as builder system.

10. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the surfactants are selected from the group of nonionic surfactants, preferably low-foaming nonionic surfactants, more preferably alkoxylated and/or propoxylated fatty alcohols, alkyl  
25 polyglycosides, alkyl polyglucamides and/or mixtures of the surfactants mentioned.

11. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that at least one silver protector selected from the group of triazoles, benzotriazoles, bis-benzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotri-  
30 azoles and transition metal salts or complexes is additionally present.

12. A shaped body as claimed in claim 11, characterized in that

benzotriazole and/or alkyl aminotriazole is/are present as silver protector(s).

13. A shaped body as claimed in claim 11, characterized in that the transition metal salts are selected from the group of manganese and/or  
5 cobalt salts and/or complexes, preferably cobalt (ammine) complexes, cobalt (acetate) complexes, cobalt (carbonyl) complexes, chlorides of cobalt or manganese and manganese sulfate.

14. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the component and/or components for controlling  
10 solubility are selected from the group of paraffins, microwaxes and high molecular weight polyethylene glycols.

15. A shaped body as claimed in claim 14, characterized in that the dissolving time of the shaped body as a whole is longer than the duration of the prerinse cycle of a conventional dishwashing machine.

16. A shaped body as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that the component and/or components for controlling solubility are selected from the group of organic acids, for example citric acid, or a citric acid/bicarbonate mixture and/or celluloses and cellulose derivatives.

17. A shaped body as claimed in claim 16, characterized in that the  
20 dissolving time of the shaped body as a whole is shorter than the duration of the main wash cycle of a conventional dishwashing machine.

18. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one of the bleaching components or the bleaching component, more particularly the chlorine component, is not made up in  
25 one phase with the perfume component.

19. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the silver protector is not made up with (any of) the bleaching component(s).

20. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one of the components, or the component, for  
30 controlling solubility is made up together with the bleach activator.

21. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the enzymes.
22. A shaped body as claimed in any of the preceding claims,  
5 characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the bleaching agent.
23. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with the silver protector  
10 component.
24. A shaped body as claimed in any of the preceding claims, characterized in that one of the components, or the component, for controlling solubility is made up together with at least 50% by weight, preferably with more than 70% by weight and, more preferably, with more  
15 than 90% by weight of a surfactant or the mixture of surfactants as a whole.

**Abstract**

The invention relates to shaped bodies containing builders, alkali sources, bleaching agents, enzymes and surfactants. Particularly high-performance detergent shaped bodies with high stability in storage, a good perfume profile and a defined solubility profile are obtained if more than 80% by weight of the total content of an active substance (I) containing a constituent from the group of bleach activators is present in a region which makes up no more than 40% by volume of the shaped body.